

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-244299

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

C08K 5/00

C08L 67/02

G03G 9/09

(21)Application number : 08-083040

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1996

(72)Inventor : NAKAYAMA KOJI

(54) RESIN FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER, ITS PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain fixation at a low fixing temp., to solve the problem of offsetting and to enhance fixing strength to transfer paper by incorporating linear polyester resin and crosslinked polyester resin obtd. by crosslinking specified polyester resin with a metallic alkoxide or a metallic chelate compd.

SOLUTION: At least linear polyester resin and crosslinked polyester resin obtd. by crosslinking polyester resin contg. polycarboxylic acid having three or more COOH groups or polyol having three or more OH groups with a metallic alkoxide or a metallic chelate compd. are incorporated. Since the metallic alkoxide causes the crosslinking of the resin having functional groups such as OH or COOH groups, it can be utilized as a means to impart a three-dimensional structure or macromolecules to the resin. The metallic chelate compd. is obtd. by allowing a metallic alkoxide to react with a chelating agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244299

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 3 1
C 0 8 K 5/00	K J T		C 0 8 K 5/00	K J T
C 0 8 L 67/02	L P D		C 0 8 L 67/02	L P D
G 0 3 G 9/09			G 0 3 G 9/08	3 6 1
				3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-83040

(22) 出願日 平成8年(1996)3月13日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 中山 幸治

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 竹内 守

(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用樹脂、該樹脂の製造方法及び該樹脂を用トナー

用いた電子写真

(57) 【要約】

【課題】 低い温度で定着することができ、両面コピー、自動原稿送り装置で給紙されても、実用上何等問題が発生せず、消費電力を削減し、低ロール圧力化による機械コスト低減、複写速度の高速化を達成する定着強度の優れた電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有することを特徴とする電子写真用トナー用樹脂、該樹脂の製造方法及び該樹脂を用いた電子写真用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有することを特徴とする電子写真トナー用樹脂。

【請求項2】 架橋ポリエステル樹脂の含有量が、線状ポリエステル樹脂100重量部に対して10重量部以上40重量部以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂。

【請求項3】 溶融開始温度が60℃以上100℃未満であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂。

【請求項4】 軟化点と溶融開始温度の差が15℃以上45℃以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂。

【請求項5】 線状ポリエステル樹脂の存在下で、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で反応せしめることにより架橋体を合成することを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂の製造方法。

【請求項6】 少なくとも線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で反応せしめて架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有する前記トナー用樹脂と着色剤とを含有することを特徴とする電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナー、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンター用の電子写真用トナーに使用する樹脂、該樹脂の製造方法及びそれを用いたトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及及び複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれており、又、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】 上記の要求に対して従来の技術では、下記

のように結着樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。

【0004】 具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、低分子量化することにより融点は低下したが同時に粘度も低下したため定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じていた。このオフセット現象を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域を広くする方法や、あるいは高分子部分を架橋させたりすることが行なわれていた。しかしながら、この方法に於いては高分子量部分によって粘度が上昇し、オフセット現象は防止できるものの、低温定着性が悪化する問題があった。従って、定着性を十分に持たせるためには、樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）を下げざるを得ず、トナーとしたときの保存性を損なうことが避けられなかった。又、結着樹脂の低分子部分を多くするとトナー自体が脆くなり両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れが発生していた。このように従来技術では耐オフセット性、保存性を満足しながら、低温定着性を達成することができなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、オフセット性においても実用上何等問題を生じせず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明は、少なくとも線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有することを特徴とする電子写真トナー用樹脂であり、請求項2の発明は、架橋ポリエステル樹脂の含有量が、線状ポリエステル樹脂100重量部に対して10重量部以上40重量部以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂であり、請求項3の発明は溶融開始温度が60℃以上100℃未満であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂であり、請求項4の発明は、軟化点と溶融開始温度の差が15℃以上45℃以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂である。

【0007】 又、請求5の発明は、線状ポリエステル樹脂の存在下で、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で反応せしめることにより架橋体を合成することを特徴とする請求項1記載の電子写真トナー用樹脂の製造方法にして、請求項6の発明は、少なくとも線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物

物で反応せしめて架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有するトナー用樹脂と着色剤とを含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真トナー用樹脂に用いる金属アルコキシドは3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含む分岐型ポリエステル樹脂の架橋剤として含有させる。この金属アルコキシドは水酸基やカルボキシル基等の官能基を有する樹脂の橋架けを起こすため、樹脂の3次元構造化や巨大分子化の手法として利用できる。上記のような金属アルコキシドの例としてはTa(OR)、Nb(OR)、Ge(OR)、Sb(OR)、Ti(OR)、Al(OR)、Zr(OR)、等が挙げられる。(但しRはアルキル基を示す)金属アルコキシドの添加量はポリエステル樹脂の官能基の量との関係で決定されるが、通常線状ポリエステル樹脂と3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂の合計100重量部に対して1~20重量部の範囲で使用される。

【0009】又、本発明における架橋剤としては前記金属アルコキシド以外に金属キレート化合物を用いることもできる。該金属キレート化合物は前記金属アルコキシドとキレート化剤の反応により得られる。キレート化剤の例としては、β-ジケトンタイプ(2,4-ペンタジオン、2,4-ヘプタジオン)、ケトエステルタイプ(アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル)、ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル塩(乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸アンモニウム塩、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、リンゴ酸、リンゴ酸メチル、リンゴ酸エチル、酒石酸、酒石酸エチル)、ケトアルコールタイプ(4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-2-ヘプタノン)、アミノアルコールタイプ(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N-エチルモノエタノールアミン、N-プロピルモノエタノールアミン、N,N'-ジメチルエタノールアミン、N,N'-ジエチルエタノールアミン)、エノール性活性水素化合物タイプ(マロン酸ジエチルエステル、メチロールアクリルアミド、メチロールメラミン、メチロール尿素)等が挙げられる。

【0010】金属キレート化合物は金属アルコキシドとキレート化剤の混合により容易に生成する。例えばアセチルアセトンのTiキレート化合物はTiアルコキシドとアセチルアセトンとを混合すると生成する。金属キレート化合物は金属アルコキシドと比較して、キレート化剤の種類によって溶解性や反応性を変化させることが可能であり、又加水分解が起こりにくく、取扱貯蔵が容易で

あることで、扱いやすい利点もある。金属キレート化合物の添加量はポリエステル樹脂の官能基の量との関係で決定されるが、通常線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂の合計100重量部に対して1から20重量部の範囲で使用される。

【0011】本発明において使用される3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂のジオール成分の例としては、酸成分の場合、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。又、3価以上の多価アルコールの例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0012】又、酸成分としてはフマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、グルタコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、アルケニルコハク酸等が挙げられる。又、3価以上の多価カルボン酸の例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0013】本発明で、3価以上の多価アルコール又は3価以上の多価カルボン酸を使用する理由は、エステル樹脂中に3次元構造が既に存在する場合、金属キレート化合物で架橋した場合に架橋点が少なくても、分子量の巨大化が容易に図れるからである。

【0014】本発明の3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂の酸価又は水酸基価は20以上300以下が好ましい。酸価又は水酸基価が20未満であると金属アルコキシド又は金属キレート化合物との反応点が少ないために充分な架橋が行なわれず、300より多いと未反応の官能基が残存した場合においては耐湿性が悪くなり、多湿環境におけるトナーの帯電特性が悪化するため好ましくない。又充

分な反応を行なった場合には架橋度が高くなり、トナーの溶融開始温度が上昇するため定着特性が悪化するので好ましくない。

【0015】次に本発明の線状ポリエステル樹脂は少なくともジオール成分とジカルボン酸又はその低級アルキルエステル又はその無水物とを重縮合させて製造される。ジオール成分の例としては、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。又ジカルボン酸成分としてはフマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、グルタコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、アルケニルコハク酸、等が挙げられる。

【0016】前記線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価アルコール又は3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂との配合量は、線状樹脂100重量部に対して10重量部以上40重量部以下含有させることが好ましい。架橋ポリエステル樹脂の配合量が10重量部未満であると電子写真用トナーの溶融時の凝集力を上げる効果が少ないので耐オフセット性を得にくく、40重量部より多いと溶融粘度が上がり過ぎ低温定着性が悪くなるので好ましくない。

【0017】本発明の線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有することを特徴とするトナー用樹脂の製造方法は以下のとおりである。まず、3価以上の多価カルボン酸又は多価アルコール成分を含有したポリエステル樹脂を合成して反応容器から取り出しておく。次に、線状ポリエステル樹脂を合成し、所定量の3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂と金属アルコキシド又は金属キレート化合物を投入する。約180～200℃に加熱して溶融状態で攪拌を行ない、架橋反応を進め本発明のトナー用樹脂を得る。

【0018】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも前記トナー用樹脂と着色剤を含有し、その他に結着樹脂、磁性体、及び帯電制御剤、オフセット防止剤、流動化剤などの特性改良剤が使用可能である。又、トナーの溶融特性としては、より低温での定着性を向上させるために、トナーの溶融開始温度は60℃以上100℃以下が好ましい。100℃より高温では定着性が充分でなく、60℃より低い温度ではブロッキング性が悪化し保存性に問題が生じる場合がある。又、充分な定着オフセット幅を持たせるためには、高温での溶融粘度の低下が

少ない方が好ましく、軟化点と溶融開始温度の差は15℃以上45℃以下であることが好ましい。15℃より低いと定着オフセット幅が狭くなり、45℃より高いと低温定着性が悪くなるので好ましくない。

【0019】溶融開始温度とは下記測定器及び測定条件におけるブランジャーの降下開始温度のことを指すこととする。又、軟化点とはブランジャーの降下開始温度から降下終了温度までの中点の温度を指すこととする。

測定器：島津製作所製 高化式フローテスタCF-500

測定条件：

ブランジャー：1cm<sup>2</sup>

ダイの直径：1mm

ダイの長さ：1mm

荷重：20KgF

予熱温度：50～80℃

予熱時間：300sec

昇温速度：6℃/min

【0020】本発明の電子写真用トナーの結着樹脂としては前記樹脂の他にエポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂を配合してもよい。

【0021】前記着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1～20重量部程度の割合とされる。

【0022】前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガーン銅-アルミニウム、マンガーン銅-錫等のマンガーンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1～1μmの微粉末の形で、結着樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当たり20～70重量部、好ましくは40～70重量部である。

【0023】本発明の電子写真用トナーは、フェライト粉や鉄粉等より成るキャリアと混合されて二成分系現像剤とされる。又、磁性体が含有されるときはキャリアと混合しないでそのまま一成分系現像剤として静電荷像の現像に使用されるか、あるいはキャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。さらには、非磁性一成分

分の現像方法にも適用可能である。

【0024】以上のような線状ポリエステル樹脂と、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋させた架橋ポリエステル樹脂とを含有するトナー用樹脂を電子写真用トナーに含有させる理由は次のとおりである。すなわち、従来定着性を向上させる手段としては、スチレン系あるいはポリエステル系樹脂の低分子量化によって溶融開始温度あるいは溶融粘度を下げるか、あるいはTgを下げることで溶融したトナーの紙への浸透性を向上することが行われていた。しかしこの手法では樹脂の低分子量化によって樹脂強度が低下し、定着後のトナー層が機械的摩擦により破壊されることによる擦り強度の低下を招いたり、Tgの低下によりブロッキング性が悪化したり、高温での定着オフセットが発生したりしていた。定着オフセット幅を広くとるためには、高融点の樹脂と低融点の樹脂を混合する手段が通常とられているが、相溶性のない異種の樹脂の場合には樹脂同志の分散が悪く、目的とした定着オフセット幅や安定した画像特性がえられなかった。しかし低い溶融開始温度の線状ポリエステル樹脂の存在で、3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を金属アルコキシド又は金属キレート化合物で架橋することにより、線状ポリエステル樹脂と相溶した高分子量体又は架橋体を作ることができるために、分子量分布が広くとれることから、定着ローラに対するオフセット性を改善することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

#### 実施例1

線状ポリエステル樹脂（日本カーバイド工業社製 商品名；D-001）180g（90部）と水酸基価230mg/KOHの3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂B（日本エステル社製 商品名；ER-2900）20g（10部）を攪拌機、コンデンサー及び窒素導入管を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入管から窒素ガスを導入しながら、180℃で1時間、200℃で1時間加熱攪拌し、金属キレート化合物Fe（C，H，O<sub>2</sub>），（日本化学産業社製 商品名；ナーセム鉄）13g（6.5重量部）を添加し、200℃で約30分加熱攪拌し、溶融状態で取り出し、冷却して線状ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂の複合樹脂である本発明の電子写真トナー用樹脂（A）を得た。このトナー用樹脂（A）の溶融開始温度は97℃であり、軟化点は115℃であった。

#### 【0026】実施例2

線状ポリエステル樹脂（日本カーバイド工業社製 商品名；D-001）160g（80部）と実施例1で使用した3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂

40g（20部）と、金属キレート化合物Fe（C，H，O<sub>2</sub>），（日本化学産業社製 商品名；ナーセム鉄）22g（11部）した以外は実施例1と同様にして本発明の電子写真トナー用樹脂（B）を得た。このトナー用樹脂（B）の溶融開始温度は99℃であり、軟化点は115℃であった。

#### 【0027】実施例3

線状ポリエステル樹脂（日本カーバイド工業社製 商品名；D-001）140g（70部）と実施例1で使用した3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂60g（30部）と、金属キレート化合物Fe（C，H，O<sub>2</sub>），（日本化学産業社製 商品名；ナーセム鉄）39g（19.5部）とした以外は実施例1と同様にして本発明の電子写真トナー用樹脂（C）を得た。このトナー用樹脂（C）の溶融開始温度は110℃であり、軟化点は134℃であった。

#### 【0028】実施例4

金属キレート化合物をZn（C，H，O<sub>2</sub>），（日本化学産業社製 商品名；ナーセム亜鉛）15.5g（7.5部）とした以外は実施例1と同様にして本発明の電子写真トナー用樹脂（D）を得た。このトナー用樹脂（D）の溶融開始温度は89℃であり、軟化点は106℃であった。

#### 【0029】実施例5

金属キレート化合物を金属アルコキシドTa（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>），（日本化学産業社製 商品名；ペンタエトキシタantal）8g（4部）とした以外は実施例1と同様にして本発明の電子写真トナー用樹脂（E）を得た。このトナー用樹脂（E）の溶融開始温度は98℃であり、軟化点は120℃であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1の線状ポリエステル樹脂を使用することなく、実施例1で使用した3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を200g（100部）とした以外は実施例1と同様な方法で比較用のトナー用樹脂（F）を得た。この樹脂（F）のTgは55℃であり、溶融開始温度は120℃であり、軟化点は145℃であった。

#### 【0031】比較例2

実施例1の金属キレート化合物を使用しない以外は実施例1と同様な方法で比較用のトナー用樹脂（G）を得た。この樹脂（G）のTgは66℃であり、溶融開始温度は92℃で、軟化点は105℃であった。

#### 【0032】比較例3

実施例1の3価以上の多価アルコールを含むポリエステル樹脂を使用することなく、線状ポリエステル樹脂を200g（100部）とした以外は実施例1と同様な方法で比較用のトナー用樹脂（H）を得た。この樹脂（H）のTgは67℃、溶融開始温度は93℃であり、軟化点は105℃であった。

【0033】次に前記A～Hの樹脂と、他の原料とを、

下記のような配合比にてスーパーミキサーで混合し、溶融混練後、粉碎分級して平均粒子径 $11\mu\text{m}$ の粒子を得た後、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）0.3部をヘンシェルミキサーによって、該\*

- ・樹脂（A～H） 97部
- ・カーボンブラック 6.5部  
（三菱化学社製 商品名：MA-100）
- ・クロム含金染料 2部  
（オリエント化学工業社製 商品名：S-34）
- ・ポリプロピレン 3部  
（三洋化成工業社製 商品名：ビスコール330P）

【0035】次に前記実施例及び比較例について定着特性の試験を行なった

（1）非オフセット温度領域

まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー4部と樹脂被覆を施していないフェライトキャリア（パウダーテック社製 商品名：FL-1020）96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機（シャープ社製 商品名：SF-9800）にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層が4フッ化エチレン樹脂（デュボン社商品名 テフロン）で形成された熱定着ロールと、表層がシリコンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 及びロールスピードが $200\text{mm}/\text{sec}$ になるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着を行なった。この※

\* 粒子の表面に付着させて本発明の負帯電性の電子写真用トナーを得た。  
【0034】

※時、余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察を行い、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。又、非オフセット温度領域の最大値と最小値との差を非オフセット温度幅とした。

【0036】（2）定着強度

前記熱定着ロールの設定温度を $130^\circ\text{C}$ に設定し、前記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着を行なった。そして形成された定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、下記指揮によって定着強度を算出し、低エネルギー定着製の指標とした。

定着強度 $\% = (\text{摺擦後の定着画像の画像濃度} / \text{摺擦前の定着画像の画像濃度}) \times 100\%$

【0037】上記のような試験によって得られた各実施例及び比較例の結果は、表1に示すとおりであった。

【0038】

【表1】

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
樹 脂 の 特 性	樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H
	Tg( $^\circ\text{C}$ )	64	65	67	61	64	55	66	67
	溶解開始温度( $^\circ\text{C}$ )	97	98	110	89	98	120	92	93
	軟化点( $^\circ\text{C}$ )	115	125	134	106	120	145	105	105
	軟化点—溶解開始温度( $^\circ\text{C}$ )	18	26	25	17	22	25	12	12
ト ナ ー の 特 性	定着強度( $^\circ\text{C}$ )	98	90	85	99	97	45	—	—
	非オフセット温度領域( $^\circ\text{C}$ )	105 ～ 185	105 ～ 190	110 ～ 200	100 ～ 170	105 ～ 185	130 ～ 230	*	*
	非オフセット温度幅( $^\circ\text{C}$ )	70	85	90	70	80	100	なし	なし

\*全温度域でオフセット発生

【0039】表1の結果より明らかとなおり、本発明の電子写真用トナーは熱定着ロールの温度が $130^\circ\text{C}$ という低温度でも定着強度を80%以上有し、良好なものであった。又比較例3のトナーは定着強度が低く、実用上問題のあるものであった。

【0040】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、熱定着ロールの温度が低くても十分な定着強度を有し、複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低

(7)

特開平9-244299

11

12

減、複写速度の高速化等の効果を奏する。